



Свойства ацефенов, полученных на основе ДАБ и АФ при различной продолжительности синтеза  
(Мольное отношение ДАБ : АФ = 1 : 1)

| Опыт, № | Время синтеза, мин | Найдено, % |      | $\eta_{пр}$ , дл/г | Растворимость *     |        |           |
|---------|--------------------|------------|------|--------------------|---------------------|--------|-----------|
|         |                    | С          | Н    |                    | реакционный раствор | бензол | хлороформ |
| 1       | 20                 | 84,71      | 5,62 | 0,08               | р                   | р      | р         |
| 2       | 30                 | 87,25      | 5,62 | 0,10               | р                   | р      | р         |
| 3       | 45                 | 89,00      | 5,58 | 0,18               | р                   | ч. р   | р         |
| 4       | 60                 | 89,66      | 4,91 | —                  | р                   | ч. р   | ч. р      |

\* р — растворим на холоду, ч. р — частично растворим на холоду.

моноацетила на реакцию образования трифенилбензола или олигомеров с фенильными концевыми группами. Таким образом, реакцию следует останавливать на стадии образования растворимого полимера.

Свойства «ацефенов», полученных при различной продолжительности реакции, приведены в табл. 1 и на рис. 1. Как видно из приведенных данных, при увеличении продолжительности реакции увеличивается содержание углерода в полимере, что в целом может свидетельствовать об уменьшении количества концевых групп. Увеличение температуры текучести также свидетельствует о росте молекулярной массы (рис. 1).

С увеличением продолжительности синтеза ацефенов увеличивается теплостойкость конечных полимеров, получаемых термообработкой ацефенов при 450° под давлением с последующим прогреванием до 500° (рис. 2, а, б).

При изучении тримеризации различных метиларилкетонов в аналогичных условиях [3] было найдено, что оптимальным является количество ЭОФ, равное 1,2 моля на 1 моль кетона. В нашем процессе мы использовали также и другие соотношения ЭОФ в расчете на одну ацетильную (АС) группу. Полученные данные представлены в табл. 2. Как видно, при увеличении количества ЭОФ уменьшается скорость образования нерастворимого полимера, поскольку увеличивается время образования нерастворимой фракции  $\tau_{н.ф.}$  При этом молекулярная масса растворимых полимеров при прочих равных условиях тем меньше, чем больше ЭОФ взято в реакцию. Так, молекулярные массы полимеров, полученных при ЭОФ : АС = 1,2 за 0,06 ч, ЭОФ : АС = 2,4 за 6 ч, равны соответственно 4100 и 1860. При увеличении количества ЭОФ, по всей вероятности, происходит дезактивация катализатора, который может присоединяться к атому кислорода кетальной группы [4]. Кроме того, избыток ЭОФ может взаимодействовать с промежуточными продуктами тримеризации — виниловыми эфирами [5] с образованием исходных кеталей. Увеличение скорости введения в систему HCl во столько же раз увеличивает скорость образования нерастворимого полимера (табл. 2, опыты 10 и 11). С увеличением количества мономеров при той же концентрации реакционного раствора для сохранения того же порядка  $\tau_{н.ф.}$  необходимо во столько же раз увеличить скорость введения HCl (табл. 2, опыты 12 и 13). С увеличением количества мономеров при сохранении первоначальной скорости пропорционально увеличивается  $\tau_{н.ф.}$  (табл. 2, опыты 5 и 9).

Для получения ацефенов с оптимальными свойствами при использовании в качестве мономера ДАБ или ДАДФО было найдено оптимальное соотношение моно- и диацетильного мономера. Оказалось, что  $\tau_{н.ф.}$  с ростом доли моноацетила начинает увеличиваться, и уже при соотношении 1 : 1,6 осадок в большинстве случаев не образуется, так как при этом соотношении АФ играет роль обрывателя цепи. Учитывая необходимость дальнейших превращений ацефенов в конечные полимеры, оптимальным соотношением следует признать соотношение ди- и моноацетиллов в диапазоне 1 : 0,8—

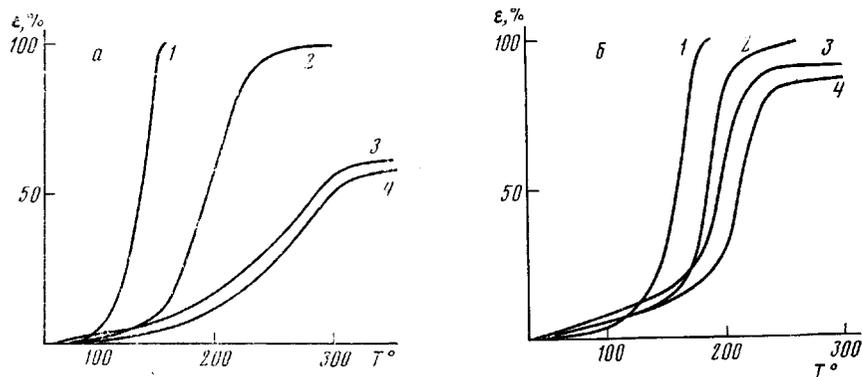


Рис. 1. Термомеханические кривые ацетфенов на основе ДАБ (а) и ДАДФО (б) и АФ. Продолжительность синтеза, мин: а: 1 - 20; 2 - 30; 3 - 45; 4 - 60; б: 1 - 15; 2 - 20; 3 - 30; 4 - 40

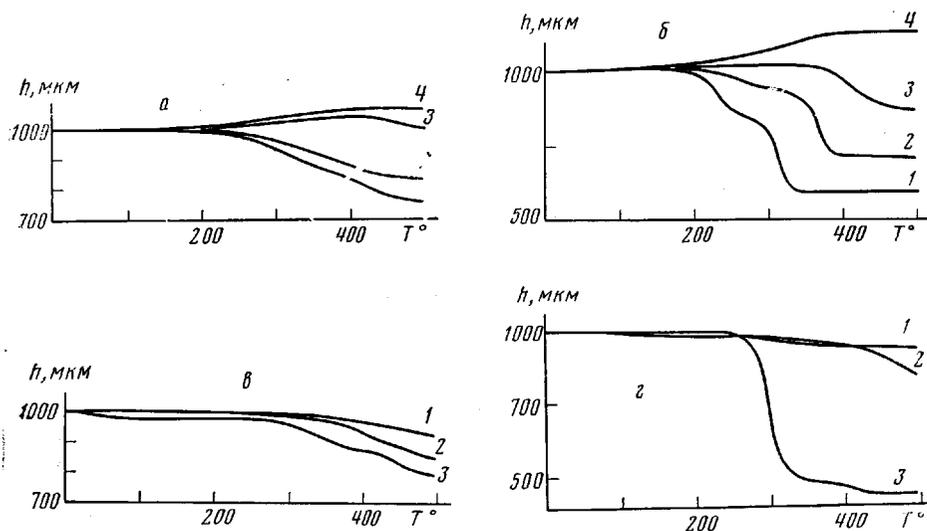


Рис. 2. Термомеханические кривые (пластометр,  $h$  - высота таблетки) структурированных полимеров на основе ДАБ и АФ (а, в) и ДАДФО и АФ (б, г). Продолжительность синтеза ацетфенов: а: 1 - 25, 2 - 35, 3 - 45, 4 - 60 мин; б: 1 - 15, 2 - 20, 3 - 30, 4 - 40 мин; в: 1 - 4, 2 - 5, 3 - 6 ч; г: 1 - 20 мин, 2 - 4, 3 - 10 ч. Мольное соотношение ДАБ (ДАДФО) : АФ: а, б: 1 : 1; в, г: 1 - 1 : 1, 2 - 1 : 1,3; 3 - 1 : 1,6

1 : 1,3. Исходя из этого, мы более подробно исследовали свойства растворимых ацетфенов на основе ДАБ и ДАДФО и АФ (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что оптимальным соотношением в обоих случаях является соотношение в указанном выше диапазоне значений. Теплостойкость конечных полимеров, отпрессованных при  $350^\circ$  с последующим прогреванием до  $500^\circ$ , оказалась выше при эквимольном соотношении исходных мономеров (рис. 2, в, г).

На второй стадии синтезированные ацетфены нагревали в инертной атмосфере при  $300$  или  $450^\circ$ , в некоторых случаях в присутствии катализатора, превращая их в спитые полимеры полифениленового типа. В основе этого процесса лежат реакции кротоновой конденсации оставшихся в олигомере ацетильных или кетальных концевых групп. Из табл. 4 видно, что при  $300^\circ$  процесс практически заканчивается через 5, при  $450^\circ$  - через 3 ч, а в присутствии различных катализаторов при  $300^\circ$  в течение одного часа, причем наиболее оптимальными катализаторами являются *n*-толуолсульфокислота и смесь пиросульфата калия с серной кислотой.

При увеличении температуры реакции до  $450^\circ$  происходит увеличение температуры текучести, что видно из данных термомеханических кривых (рис. 3).

Таблица 2

**Полициклоконденсация ДАБ или ДАДФО с АФ при различных количествах ЭОФ и скорости введения HCl (Мольное отношение ДАБ(ДАДФО) : АФ=1 : 1)**

| Опыт, № | Исходный диацетил | Количество диацетила, г | ЭОФ : АС | Скорость HCl, мл/мин | $\tau_{н.ф.}$ , ч | Количество нерастворимой фракции, % |
|---------|-------------------|-------------------------|----------|----------------------|-------------------|-------------------------------------|
| 1       | ДАБ               | 1                       | 1,2      | 127                  | 2,0-4,5           | 11-83                               |
| 2       | ДАБ               | 1                       | 1,44     | 127                  | 6,0               | 90                                  |
| 3       | ДАБ               | 1                       | 1,8      | 127                  | 7,2               | 67                                  |
| 4       | ДАБ               | 1                       | 2,4      | 127                  | 9,3               | 36                                  |
| 5       | ДАДФО             | 1                       | 1,2      | 127                  | 0,06              | 70                                  |
| 6       | ДАДФО             | 1                       | 1,44     | 127                  | 5,5               | 67                                  |
| 7       | ДАДФО             | 1                       | 1,8      | 127                  | 5,5               | 53                                  |
| 8       | ДАДФО             | 1                       | 2,4      | 127                  | 7,7               | 74                                  |
| 9       | ДАДФО             | 5                       | 1,2      | 127                  | 0,3               | 60                                  |
| 10*     | ДАБ               | 1                       | 1,5      | 127                  | 10                | 94                                  |
| 11*     | ДАБ               | 1                       | 1,5      | 635                  | 2,0               | 84                                  |
| 12**    | ДАБ               | 1                       | 1,5      | 127                  | 6,5               | 77                                  |
| 13**    | ДАБ               | 5                       | 1,5      | 635                  | 6,5               | 59                                  |

\* Мольное соотношение ДАБ : АФ=1 : 1,6;    \*\* ДАБ : АФ=1 : 1,3.

Таблица 3

**Некоторые свойства ацефенов на основе ДАБ (ДАДФО) и АФ**

| Исходный диацетил | Мольное соотношение ДАБ(ДАДФО) : АФ | Мольное соотношение ЭОФ : АС | Время синтеза, ч | Количество растворимой фракции, % | M    | $\eta_{пр}$ растворимой части, дл/г |
|-------------------|-------------------------------------|------------------------------|------------------|-----------------------------------|------|-------------------------------------|
| ДАБ               | 1 : 0,7                             | 1,2                          | 0,2              | 29                                | —    | 0,20                                |
| ДАБ               | 1 : 0,8                             | 1,5                          | 0,3              | 100                               | 3500 | 0,16                                |
| ДАБ               | 1 : 1                               | 1,5                          | 4                | 100                               | 2100 | 0,10                                |
| ДАБ               | 1 : 1,3                             | 1,5                          | 5                | 100                               | 2070 | 0,09                                |
| ДАБ               | 1 : 1,6                             | 1,5                          | 6,5              | 100                               | 1500 | 0,08                                |
| ДАДФО             | 1 : 1                               | 1,2                          | 0,3              | 100                               | 4100 | 0,20                                |
| ДАДФО             | 1 : 1,8                             | 1,2                          | 4                | 100                               | 2700 | 0,15                                |
| ДАДФО             | 1 : 1,6                             | 1,2                          | 10               | 100                               | 1540 | 0,12                                |

Таблица 4

**Структурирование ацефенов на основе ДАДФО и АФ в различных условиях**

| Катализатор *  | Температура синтеза, | Время, ч | Количество нерастворимой части, % |
|--|----------------------|----------|-----------------------------------|
| Нет  | 300                  | 1        | 80                                |
| Нет  | 300                  | 5        | 96                                |
| Нет  | 300                  | 10       | 96                                |
| Нет  | 450                  | 3        | 100                               |
| K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 300                  | 1        | 100                               |
| ZnCl <sub>2</sub>  | 300                  | 1        | 95                                |
| PbO  | 300                  | 1        | 97,5                              |
| TsOH·H <sub>2</sub> O  | 300                  | 1        | 100                               |

\* Количество катализатора 10 вес. %.

Данные ИК-спектроскопии также подтверждают образование более завершенной структуры при более высокой температуре реакции. Так, после нагревания ацефена при 450° в течение 3 ч в ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения в области 1680 и 1275 см<sup>-1</sup>, характерные для валентных колебаний группы С=О ароматических кетонов, почти полностью исчезают полосы в области 1150-1060 см<sup>-1</sup>, характерные для алифатической

связи С—О; исчезают также полосы поглощения деформационных колебаний связи С—Н метильной группы в области  $1380\text{ см}^{-1}$ . Все это свидетельствует об отсутствии в макромолекулах концевых ацетильных или кетальных групп.

*n*-Диацетилбензол очищали двукратной перекристаллизацией из этилового спирта, т. пл.  $113\text{--}114^\circ$  (лит. данные  $113\text{--}114^\circ$  [6]).

4,4'-Диацетилдифенилоксид очищали перекристаллизацией из этилового спирта, т. пл.  $101\text{--}102^\circ$  (лит. данные  $100\text{--}101^\circ$  [7]).

Ацетофенон перегоняли при атмосферном давлении:  $n_d^{25}$  1,5320 (лит. данные  $n_d^{25}$  1,5322 [8]).

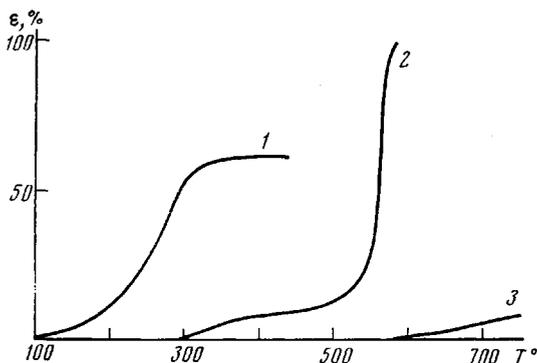


Рис. 3. Термомеханические кривые: 1 — ацефен 3 (табл. 1), 2 — то же после термообработки 5 ч при  $300^\circ$ , 3 — то же после термообработки 3 ч при  $450^\circ$

Этилортоформиат перегоняли над  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , отбирая фракцию с т. кип.  $145\text{--}146^\circ$ ,  $n_d^{25}$  1,3910 (лит. данные  $n_d^{25}$  1,3915 [8]).

Бензол сушили  $\text{P}_2\text{O}_5$  и перегоняли над  $\text{Na}$ .

Хлороформ очищали по методике работы [8].

**Синтез полифениленов.** Расчетное количество диацетила растворяли в сухом бензоле и при перемешивании добавляли расчетное количество этилортоформиата и ацетофенона. Затем через реакционный раствор при  $15\text{--}20^\circ$  с фиксированной скоростью пропускали ток сухого  $\text{HCl}$ . Раствор полимера осаждали этиловым спиртом. Полимер (ацефен) отфильтровывали, промывали спиртом, раствором соды для нейтрализации катализатора и водой до нейтральной реакции. Сушили в вакууме при  $60^\circ$ .

Структурирование ацефенов осуществляли в конденсационных пробирках в атмосфере аргона при  $300$  или  $450^\circ$ ; при необходимости добавляли 10 вес. % катализатора.

Приведенную вязкость определяли при  $25^\circ$  в  $\text{CHCl}_3$ . Молекулярную массу полимеров определяли эбуллиоскопически в растворе бензола или хлороформа на приборе ЭП-68.

Теплостойкость полимеров оценивали на основании кривых текучести, полученных на плоскостном микропластометре, или термомеханических кривых, полученных на приборе Цетлина. В первом случае образцы в виде таблетки диаметром 5 мм и высотой 1 мм нагревали со скоростью 10 град/мин при удельном давлении  $2000\text{ Н/см}^2$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 302022 (СССР). Способ получения полифениленов / Коршак В. В., Тепляков М. М., Сергеев В. А. — Оpubл. в Б. И., 1971, № 36, с. 211.
2. Коршак В. В., Тепляков М. М., Сергеев В. А. Новый метод синтеза полимеров полифениленового типа с использованием полициклоконденсации диацетилароматических соединений. — Докл. АН СССР, 1973, т. 203, № 6, с. 1360.
3. Wirt H. O., Kern., Schmitz E. Synthesese und Eigenschaften von verzweigten Oligophenylenen die sich vom 1,3,5-Triphenylbenzol ableiten. — Makromolek. Chem., 1963, В. 68, № 28, S. 69.
4. Юфит С. С., Кучеров В. Ф. Труды конференции по вопросам строения и реакционной способности ацеталей. Фрунзе: Изд-во АН КиргизскССР, 1963, с. 47.
5. Коршак В. В., Тепляков М. М., Чеботарев В. П., Ли В. А., Калинин В. Н. Исследование конденсации диэтилкетала ацетофенона. — Изв. АН СССР. Серия химич., 1973, № 5, с. 1091.
6. Сладков А. М., Витт С. В. Синтезы на основе 1,4-диацетилбензола. — Ж. общ. химии, 1956, т. 26, № 4, с. 1130.

7. Diltey W., Bach E. Derivate des Diphenyläthers.— J. Prakt. Chem., 1927, B. 117, S. 337.  
8. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители.  
М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 390.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию  
26.VIII.1980

## STUDY OF THE REACTION OF POLYCYCLOCONDENSATION OF ACETYL COMPOUNDS

*Korshak V. V., Teplyakov M. M., Dvorkova R. A.*

### S u m m a r y

Polycyclocondensation of di- and monoacetyl compounds has been studied for the reaction of *p*-diacetylbenzene or 4,4'-diacetyldiphenyloxide with acetophenone in benzene solution in the presence of ethyl-*o*-formiate as ketalizing agent and hydrogen chloride as a catalyst with following transformation of oligomer polyphenylene products into cross-linked polymers of polyphenylene type under heating. It is shown that polycyclocondensation should be performed with definite amount of ethyl-*o*-formiate, maximal possible duration of the process being limited by the formation of insoluble fraction and with the ratio of initial di- and monoacetyl monomers in the range 1:0.8–1:1.3. The conditions of the thermal treatment of oligomer polyphenylenes for the synthesis of thermal and heat-resistant polymers of polyphenylene type were found.